

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/036216 A1

(51) 国際特許分類7: F28F 19/04, H01M 8/04, 8/06

和電工株式会社 小山事業所内 Tochigi (JP). 大橋 忠夫
(OHASHI,Tadao); 〒328-0042 栃木県 栃木市 沼和田
町 4 1-5 8 Tochigi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/11051

(22) 国際出願日: 2002年10月24日 (24.10.2002)

(74) 代理人: 清水 久義, 外 (SHIMIZU,Hisayoshi et al.);
〒542-0081 大阪府 大阪市 中央区南船場 3 丁目 4 番
26 号 出光ナガホリビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.(30) 優先権データ:
特願 2001-328184
2001年10月25日 (25.10.2001) JP
60/341,249 2001年12月20日 (20.12.2001) US(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門1丁目13番
9号 Tokyo (JP).

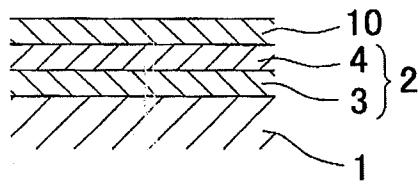
添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT EXCHANGER, METHOD FOR FLUORINATION OF THE HEAT EXCHANGER OR COMPONENT MEMBERS THEREOF, AND METHOD OF MANUFACTURING THE HEAT EXCHANGER

(54) 発明の名称: 热交換器、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法及び熱交換器の製造方法

(57) Abstract: A heat exchanger having an excellent corrosive resistance against water and steam and suitably used particularly for fuel cells, comprising a heat exchanger component member having a fluoride layer (10) formed on the surface layer part thereof, wherein the fluoride layer (10) is desirably within the range of 2 nm to 10 μ m in thickness and desirably formed on a base material (1) through an intermediate layer (2), the component member is desirably at least either of a fin and a plate, and the intermediate layer (2) desirably contains an anode oxidized layer (3) or/and a nickel plated layer (4).

[続葉有]

WO 03/036216 A1



(57) 要約:

この発明の熱交換器は、表層部にフッ化物層（10）が形成された熱交換器構成部材を含んでいる。フッ化物層（10）は、厚さが2 nm～10 μmの範囲内であることが望ましい。構成部材は、フィン及びプレートのうち少なくとも一方であることが望ましい。また、フッ化物層（10）は中間層（2）を介して基材（1）に形成されていることが望ましい。中間層（2）は陽極酸化層（3）又は／及びニッケルメッキ層（4）を含んでいることが望ましい。この熱交換器は、水や水蒸気等に対して優れた耐食性を有している。この熱交換器は燃料電池用のものとして特に好適に用いられる。

明細書

熱交換器、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法及び熱交換器の製造方法

この出願は、2001年10月25日付で出願された日本国特許出願特願20
5 01-328184号及び2001年12月20日付で出願された米国仮出願6
0/341, 249号の優先権主張を伴うものであり、その開示内容は、そのま
ま本願の一部を構成するものである。

技術分野

10 この発明は、例えば、蒸発器、凝縮器、ラジエータ、オイルクーラとして用い
られる熱交換器、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法及び熱交換器
の製造方法に関する。詳述すると、水（特に、室温～100℃の高温水又は80
～150℃のロングライフクーラント含有水）を熱媒体として用いる熱交換器と
して、或いは水環境下、水蒸気環境下、燃料電池の燃料ガス環境下等で使用され
15 る熱交換器として特に好適な熱交換器、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化
処理方法及び熱交換器の製造方法に関する。

背景技術

20 金属材料は、一般に、易加工性、高熱伝導性等の特性を有していることから、
自動車等の車両空調用の熱交換器の構成材料として、古くから利用されている。
しかしながら、耐食性においては十分とは言い難く、比較的短い期間に表面から
の腐食により貫通孔に至り、熱交換器としての機能損失を招いたケースが種々報
告されている。

その防止対策として、従来、熱交換器やその構成部材の表面に様々な耐食処理

が施されている。例えば、熱交換器やその構成部材の表面に化成処理層を形成することにより、耐食処理が施されていた。

また近年、耐食性の向上を目的として、上述した耐食処理に対して様々な改良が施されている。例えば、特許第2076381号（特公平7-109355号公報）では、フィンーチューブ型熱交換器において、フィン及びチューブの表面を化成処理したのちに、これをポリビニルピロリドンとケイ酸カリウムとの混合水溶液中に浸漬することにより、耐食性の向上が図られている（特許文献1参照）。

[特許文献1]

10 特公平7-109355号公報（第2-5頁、第6図）

しかしながら、上述した耐食処理方法によれば、熱交換器やその構成部材の表面に金属酸化物層が形成されることになるが、金属酸化物は水に対して弱く、特に室温～100℃の高温水に弱いため、従来の耐食処理方法は、水に対する信頼性が乏しかった。

15 殊に近年、燃料電池に用いられる熱交換器においては、水、水蒸気及び燃料電池の燃料ガスに対する信頼性に優れた耐食処理方法の開発が切望されている。

この発明は、上述した技術背景に鑑みてなされたもので、その目的は、優れた耐食性を有する熱交換器、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法及び熱交換器の製造方法を提供することにある。

20 この発明の他の目的は、後述する発明の実施形態により明らかにされるであろう。

発明の開示

この発明は、以下の手段を提供する。すなわち、

25 （1）表層部にフッ化物層が形成された熱交換器構成部材を含んでいる熱交換器。

(2) 前記フッ化物層は、厚さが2 nm～10 μmの範囲内である前項1に記載の熱交換器。

(3) フィンープレート型のものであり、前記構成部材は、フィン及びプレートのうち少なくとも一方である前項1に記載の熱交換器。

5 (4) 水を熱媒体として用いるものである前項1記載の熱交換器。

(5) 水環境下、水蒸気環境下又は燃料電池の燃料ガス環境下で使用されるものである前項1に記載の熱交換器。

(6) 前記フッ化物層の表面に、触媒を含有した層が形成されている前項1に記載の熱交換器。

10 (7) 燃料電池用のものである前項1に記載の熱交換器。

(8) 燃料電池の燃料ガス環境下で使用される、燃料電池用のフィンープレート型のものであり、前記フッ化物層の表面に、前記燃料ガス中に含まれる一酸化炭素と、酸素との反応を促進させるための触媒を含有した層が形成されている前項1に記載の熱交換器。

15 (9) 前記構成部材の基材は、アルミニウム又はその合金から実質的になる前項1に記載の熱交換器。

(10) 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面に形成されている前項1に記載の熱交換器。

20 (11) 前記フッ化物層は、前記基材の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる前項10に記載の熱交換器。

(12) 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面に形成された中間層の表面に形成されている前項1に記載の熱交換器。

(13) 前記フッ化物層は、前記中間層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる前項12に記載の熱交換器。

25 (14) 前記中間層は、前記基材の表面を強制酸化することにより生じた酸化物から実質的になる層を含んでいる前項12又は13に記載の熱交換器。

(15) 前記中間層は、前記基材の表面を陽極酸化することにより形成された陽極酸化層を含んでいる前項12又は13に記載の熱交換器。

(16) 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面を陽極酸化することにより形成された陽極酸化層の表面に形成されており、且つ前記陽極酸化層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる前項1に記載の熱交換器。

(17) 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面に形成されニッケルを含有したメッキ層の表面に形成されており、且つ前記メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる前項1に記載の熱交換器。

(18) 前記メッキ層は、無電解ニッケルメッキから実質的になる前項17に記載の熱交換器。

(19) 前記メッキ層は、無電解ニッケルルーリン合金メッキから実質的になる前項17に記載の熱交換器。

(20) 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面を陽極酸化することにより形成された陽極酸化層と、該陽極酸化層の表面に形成されニッケルを含有したメッキ層とを含んだ中間層における前記メッキ層の表面に形成されており、且つ前記メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる前項1に記載の熱交換器。

(21) 前記メッキ層は、無電解ニッケルメッキから実質的になる前項20に記載の熱交換器。

(22) 前記メッキ層は、無電解ニッケルルーリン合金メッキから実質的になる前項20に記載の熱交換器。

(23) 热交換器若しくはその構成部材をフッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱することにより、前記熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を形成する、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

(24) 前記フッ化処理用ガスは、フッ素ガス、三フッ化塩素ガス及びフッ化

窒素ガスからなる群より選択される少なくとも1種のガスであり、前記雰囲気は、ベースガスとして不活性ガスが用いられるとともに、フッ素ガス濃度又はフッ化物ガス濃度が5～80質量%の範囲内に設定されている前項23に記載の熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

5 (25) 前記フッ素ガス濃度又はフッ化物ガス濃度が10～60質量%の範囲内に設定されている前項24に記載の熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

(26) 保持温度が100℃以上で保持時間が5時間以上の加熱処理条件で、加熱する請求の前項23に記載の熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

10

(27) 热交換器若しくはその構成部材の表面の少なくとも一部に、イオン化されたフッ素を打ち込むことにより、前記熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を形成する、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

15 (28) 热交換器構成部材をフッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱する、加熱工程と、前記加熱工程を経た構成部材を所望する熱交換器の所定部位に取り付ける、取付け工程と、を備えた熱交換器の製造方法。

(29) 前記加熱工程を経た構成部材の表面に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた前項28に記載の熱交換器の製造方法。

20 (30) 前記構成部材の表面の少なくとも一部に、イオン化されたフッ素を打ち込む、フッ素打込み工程と、前記フッ素打込み工程を経た構成部材を所望する熱交換器の所定部位に取り付ける、取付け工程と、を備えた熱交換器の製造方法。

25 (31) 前記フッ素打込み工程を経た構成部材の表面における、前記フッ素が打ち込まれた部位に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた前項30に記載の熱交換器の製造方法。

(32) 複数個の熱交換器構成部材から組み立てられるとともに前記複数個の

構成部材が組立状態でろう付により接合一体化された熱交換器組立体を、フッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱する、加熱工程を備えた熱交換器の製造方法。

（33）前記加熱工程を経た組立体の表面に、触媒を含有した層を形成する、
5 触媒含有層の形成工程を備えた前項32に記載の熱交換器の製造方法。

（34）複数個の熱交換器構成部材から組み立てられるとともに前記複数個の構成部材が組立状態でろう付により接合一体化された熱交換器組立体の表面の少なくとも一部に、イオン化されたフッ素を打ち込む、フッ素打込み工程を備えた熱交換器の製法方法。

10 （35）前記フッ素打込み工程を経た組立体の表面における、前記フッ素が打ち込まれた部位に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた前項34に記載の熱交換器の製造方法。

次に、上記の各項の発明を説明する。

（1）の発明では、一般的にフッ化物は熱力学的自由エネルギーが低いことから、熱交換器構成部材の表層部にフッ化物層が形成されることにより、当該構成部材は、その表層部に熱力学的に安定な層を有するものとなって、優れた耐食性を示すものとなる。更に、後述する触媒を含有した層（これを「触媒含有層」という。）との密着性が良くなり、該触媒含有層の剥離が確実に防止されるようになる。

20 なお、この発明において、フッ化物層とは、フッ化物から実質的になる層を言う。また、この発明では、フッ化物層が形成される構成部材の表層部とは、構成部材の表面を含む意味で用いられている。また、構成部材としては金属製のものが例示される。

（2）の発明では、フッ化物層の厚さを2nm～10μmの範囲に設定した理由は、次のとおりである。すなわち、フッ化物層の厚さが2nm未満では、水（特に高温水）に対する耐食処理層として十分な機能を発揮し得ず、その結果、比

較的短い時間で腐食が起こる虞があるからである。一方、フッ化物層の厚さが 1 0 μm を超えると、水（特に高温水）に対する耐食処理層として十分な機能を発揮し得るけれども、フッ化物層を形成するのに多大な時間を要し、その結果、熱交換器の製造コストが高く付くという問題が発生するからである。したがって、

5 フッ化物層の厚さは 2 nm～10 μm の範囲内であることが望ましい。特に望ましいフッ化物層の厚さは 20 nm～3 μm の範囲である。

なお、フッ化物層の厚さは様々な方法で測定可能であり、例えば XPS（X線光電子分光法）を用いた深さプロファイル測定により容易に求めることができる。

10 (3) の発明では、一般的にフィンープレート型熱交換器においてはこれを構成する様々な構成部材のうちフィン（特にアウターフィン）やプレートは、特に優れた耐食性を要求される構成部材である。したがって、フッ化物層が形成される構成部材は、フィン（特にアウターフィン）及びプレートのうち少なくとも一方であることが望ましい。

15 (4) の発明では、熱媒体としては、水（水蒸気を含む。）をはじめ、室温～100 °C の高温水や 80～150 °C のロングライフクーラント等が特に好適に用いられる。

(5) の発明では、上記熱交換器は、水環境下、水蒸気環境下又は燃料電池の燃料ガス環境下で使用されることにより、特に優れた耐食性を発揮し得るようになる。なお、燃料電池の燃料ガスとしては主に水素 (H_2) ガスが用いられており、該燃焼ガス中には不純物として、一酸化炭素 (CO) ガス、ガソリン、アルコール（例：メタノール）、燃焼ガス、水蒸気等が含まれている。燃料電池の燃料ガス環境下で使用される熱交換器としては、フィンープレート型の熱交換器が特に好適に用いられる。一方、フィンーチューブ型の熱交換器は、ヒーターコアの熱交換器に使用可能である。

(6) の発明では、触媒を含有した層（即ち、触媒含有層）は、触媒から実質

的になる層であっても良いし、触媒と触媒以外の物質とを含有してなる層であっても良い。前記触媒としては、燃料電池の改質触媒が例示され、特に燃料電池の CO除去器の CO選択酸化反応触媒であることが望ましい。この CO選択酸化反応触媒としては、燃料電池の燃料ガス中に含まれる一酸化炭素 (CO) と、酸素 (O₂) との反応 (その反応式: CO + (1/2) O₂ → CO₂) を促進させるための触媒が挙示される。この触媒の作用によって、一酸化炭素 (CO) と酸素 (O₂) との反応が促進されて二酸化炭素 (CO₂) が効率良く生成し、これにより、燃料ガスとしての水素 (H₂) ガスの純度が高くなる。この CO選択酸化反応触媒としては、Cu-Zn系触媒やゼオライト系触媒が例示されるが、この発明では 10 これらに限定されるものではない。

(7) の発明では、優れた耐食性を有する燃料電池用の熱交換器が提供される。

(8) の発明では、優れた耐食性を有し、且つ燃料電池の燃料ガス中に含まれた一酸化炭素 (CO) を効率良く除去することのできる燃料電池用のフィンープレート型熱交換器が提供される。

この燃料電池用の熱交換器において、燃料電池の燃料ガスから一酸化炭素 (CO) を除去しなければならない理由は次のとおりである。すなわち、前記燃料電池の燃料ガスにおいて、不純物として含まれている一酸化炭素 (CO) が燃料電池セル内に送り込まれると、燃料電池の性能が低下する虞があるし、一酸化炭素 (CO) がそのまま有害ガスとして大気中に排出される虞がある。そこで、燃料ガスから一酸化炭素 (CO) を除去するために、フッ化物層の表面に触媒含有層を形成した。さらに、この燃料電池用の熱交換器によれば、前記燃料ガスの温度を、前記触媒が効率良くその作用を発揮するのに適した温度に設定することができる。

(9) の発明では、前記構成部材の基材がアルミニウム又はその合金から実質的になることにより、熱伝導率が高くなつて上記熱交換器の熱交換性能が向上す

る。また、上記熱交換器が軽量になる。

(11) の発明では、前記構成部材の基材が金属から実質的になる場合には、前記フッ化物層は前記金属のフッ化物から実質的になる。具体的に示すと、前記構成部材の基材が例えばアルミニウム又はその合金から実質的になる場合には、

5 前記フッ化物層はアルミニウムフッ化物又はアルミニウム合金フッ化物から実質的になる。

(14) の発明では、前記基材の表面を強制酸化することにより生じたフッ化物から実質的になる層は、一般的に優れた耐食性を有している。したがって、中間層がこのような層を含んでいることにより、耐食性が更に向かう。なお、強

10 制酸化処理としては、例えば、後述する陽極酸化処理が挙げられる。

(15) の発明では、陽極酸化層は化学的にも物理的にも安定であることから、中間層が前記陽極酸化層を含んでいることにより、耐食性が更に向かう。前記陽極酸化層は、公知の様々な陽極酸化処理により形成可能であり、この発明では、その形成方法に制限を受けるものではない。前記陽極酸化層の形成方法について例示すると、硫酸、シュウ酸、クロム酸又はそれらの混酸等の所定の酸を含む電解浴中に前記構成部材の基材を浸漬して該基材に対して陽極酸化処理を施すことにより、前記基材の表面に陽極酸化層を形成することができる。また、必要に応じて、前記陽極酸化層を封孔処理しても良い。

(16) の発明では、前記フッ化物層が前記陽極酸化層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になることにより、耐食性が更に向かう。

(17) の発明では、ニッケルを含有したメッキ層は、一般的に優れた耐食性を有していることから、前記フッ化物層がこのメッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になることにより、耐食性が更に向かう。

25 なお、「ニッケルを含有したメッキ層」とは、詳述すると「ニッケルを構成元素として含有した層」のことであって、「ニッケルを不純物元素として含有した

層」を除く意味で用いられている。この場合において、前記フッ化物層は、前記メッキ層の構成元素とフッ素との化合物から実質的になる。前記メッキ層は、例えば電解メッキ法や無電解メッキ法によって形成される。また、前記メッキ層としては、ニッケルメッキ層をはじめ、ニッケルーリン合金メッキ層、ニッケルー
5 タングステン合金メッキ層、ニッケルーリンータングステン合金メッキ層、ニッケルーホウ素合金メッキ層、ニッケルーリンーホウ素合金メッキ層、ニッケルー銅合金メッキ層等が挙示される。

(18) の発明では、前記メッキ層が無電解ニッケルメッキから実質的になることにより、耐食性が確実に向上する。

10 (19) の発明では、前記メッキ層が無電解ニッケルーリン合金メッキから実質的になることにより、耐食性が確実に向上する。

(20) の発明では、耐食性が更に一段と向上する。この場合において、前記フッ化物層は、例えばメッキ層の構成元素とフッ素との化合物から実質的になり、詳述すると、例えばニッケルフッ化物やニッケルーリン合金フッ化物から実質
15 的になる。

(21) の発明では、前記メッキ層が無電解ニッケルメッキから実質的になることにより、耐食性が確実に向上する。

(22) の発明では、前記メッキ層が無電解ニッケルーリン合金メッキから実質的になることにより、耐食性が確実に向上する。

20 (23) の発明では、熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を容易に形成することができる。フッ化処理用ガスとしては、後述するフッ素 (F₂) ガスやフッ化物ガス (例: 三フッ化塩素 (ClF₃) ガス、フッ化窒素 (NF₃) ガス) が好適に用いられる。また、加熱手段としては、様々な構成の加熱炉を用いることができるが、特に雰囲気加熱炉が好適に用いられる。この発明に係る
25 フッ化処理方法では、例えば雰囲気加熱炉内に熱交換器若しくはその構成部材を配置するとともに、該炉内にフッ化処理用ガスを含んだガスを充填し、この雰囲

気中で前記熱交換器若しくはその構成部材を所定の加熱処理条件で加熱する。これにより、前記熱交換器若しくはその構成部材の表面をフッ化処理用ガスと反応させて、前記熱交換器若しくはその構成部材の表層部（表面を含む。）にフッ化物層を形成する。

5 (24) の発明では、フッ素ガス濃度又はフッ化物ガス濃度を5～80質量%の範囲内に設定した理由は、次のとおりである。すなわち、この濃度が5質量%未満では、フッ化物層が薄く形成されてしまい、所望する耐食性を得ることが困難になる。一方、この濃度が増加すればするほど、フッ化物層の形成速度を速くすることができるが、この濃度が80質量%を超えると、フッ化物の形成速度が10あまり増加しなくなり飽和してしまい、濃度を増加することの意味がなくなるし、製造コストが高く付くという問題が発生する。したがって、この濃度は5～80質量%の範囲内に設定されていることが望ましい。特にこの濃度は10～60質量%の範囲内に設定されていることが望ましい。また、ベースガスとしては、窒素（N₂）ガス、アルゴン（Ar）ガス、ヘリウム（He）ガス等の様々な不活性ガスが用いられるが、特に窒素（N₂）ガスを用いるのが望ましい。

(26) の発明では、保持時間が100℃以上で保持温度が5時間以上の加熱処理条件で加熱する理由は、次のとおりである。すなわち、保持時間が100℃未満又は保持温度が5時間未満では、フッ化処理用ガスの、熱交換器若しくはその構成部材の表面からその内部への拡散が生じ難くなり、その結果、良質なフッ化物層が形成されなくなるからである。したがって、保持時間が100℃以上で保持温度が5時間以上の加熱処理条件で加熱することが望ましい。特に保持温度は150℃以上であることが望ましく、また保持時間は10時間以上であることが特に望ましい。なお、望ましい保持時間の上限は、特に限定されるものではないが、600℃以下であることが良い。一方、望ましい保持時間の上限は、特に限定されるものではないが、50時間以下であることが良い。また、保持圧力は特に限定されるものではなく、様々なに設定可能であるが、特に0.8×10⁵～1

$5 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲内であることが望ましい。

(27) の発明では、熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を容易に形成することができる。このフッ化処理は、例えば、公知のイオン注入装置を用いたイオン注入法によって容易に遂行可能である。すなわち、減圧雰囲気中でフッ素をフィラメントでイオン化し、該フッ素イオンを熱交換器若しくはその構成部材の表面の所定部位に打ち込む。これにより、熱交換器若しくはその構成部材の表層部（表面を含む。）にフッ化物層が形成される。

(28) の発明では、優れた耐食性を有する熱交換器が得られるようになる。

(29) の発明では、触媒を含有した層（即ち、触媒含有層）の密着性が良好な熱交換器が得られるようになる。したがって、この熱交換器は、燃料電池用のものとして特に好適である。前記触媒としては、例えば、上述した燃料電池のCO選択酸化反応触媒が挙示される。

(30) の発明では、優れた耐食性を有する熱交換器が得られるようになる。

(31) の発明では、触媒含有層の密着性が良好な熱交換器が得られるようになる。したがって、この熱交換器は、燃料電池用のものとして特に好適である。前記触媒としては、例えば、上述した燃料電池のCO選択酸化反応触媒が挙示される。

(32) の発明では、優れた耐食性を有する熱交換器が得られるようになる。

また、一般的に、構成部材の表層部にフッ化物層を形成した後で、該構成部材同士をろう付によって接合する場合には、フッ化物層が接合時に破損する虞があるが、この発明によれば、そのようなフッ化物層の破損を防止することができる。

(33) の発明では、触媒含有層の密着性が良好な熱交換器が得られるようになる。また、触媒含有層の破損を防止することができる。したがって、この熱交換器は、燃料電池用のものとして特に好適である。前記触媒としては、例えば、上述した燃料電池のCO選択酸化反応触媒が挙示される。

(34) の発明では、優れた耐食性を有する熱交換器が得られるようになる。

また、フッ化物層の破損を防止することができる。

(35) の発明では、触媒含有層の密着性が良好な熱交換器が得られるようになる。また、前記触媒含有層の破損を防止することができる。したがって、この熱交換器は、燃料電池用のものとして特に好適である。前記触媒としては、例え
5 ば、上述した燃料電池のCO選択酸化反応触媒が挙示される。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明に係るフッ化処理方法が適用されるフィンープレート型熱交換器の一例を示す斜視図である。

10 第2図は、前記熱交換器の内部構造を説明するための要部の断面斜視図である

。

第3図は、実施例1で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。

第4図は、実施例2で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。

第5図は、実施例3で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。

15 第6図は、実施例4で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。

第7図は、実施例6で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明をより詳細に説明するため、添付の図面に従ってこれを説明する。

20 第1図において、(30)は、この発明に係るフッ化処理方法が適用される一例としての熱交換器である。この熱交換器(30)は、燃料電池用のフィンープレート型のものであって、燃料電池の燃料ガス環境下で使用されるものであり、詳述すると燃料電池の改質器に用いられるものである。同図において、(42)は燃料電池の燃料ガスを示し、(43)は熱媒体を示している。前記燃料ガス(42)としては水素(H₂)ガスが用いられている。前記熱媒体(43)としては冷媒が用いられ、例えばロングライフクーラントが好適に用いられる。

この熱交換器（30）は、第1図及び第2図に示すように、一対の皿状プレート（33）（33）が対向合致されて形成された板状チューブ（34）を複数個備え、前記複数個の板状チューブ（34）がそれらの間にコルゲート型アウターフィン（31）を介在させて積層されたものである。前記各板状チューブ（34）は、第2図に示すように、その内部に扁平状の熱媒体流通路（35）（冷媒流通路）を備えている。この熱媒体流通路（35）内には、前記プレート（33）とは別体のコルゲート型インナーフィン（32）が配置されている。また、第1図に示すように、隣り合う板状チューブ（34）の互いに隣り合うプレート（33）の端部には、短筒状タンク部（36）が形成されている。そして、両タンク部（36）（36）同士が相互に嵌合されている。また、前記複数個の板状チューブ（34）の積層方向の両側には、最外側のアウターフィン（31）を保護するためのサイドプレート（37）（37）が配置されている。一方のサイドプレート（37）には熱媒体入口管（38）（冷媒入口管）が接続され、他方のサイドプレート（37）には熱媒体出口管（39）（冷媒出口管）が接続されている。

この熱交換器（30）では、熱媒体（43）は、熱媒体入口管（38）から一方のタンク部（36）群内に流入する。そして、第2図に示すように、流入した熱媒体（43）は、複数個の板状チューブ（34）の熱媒体流通路（35）内を通過して他方のタンク部（36）群内に流入したのち、熱媒体出口管（39）から排出される。一方、燃料電池の燃料ガス（42）（即ち水素（H₂）ガス）は、アウターフィン（31）が配置された、隣り合う板状チューブ（34）（34）間の間隙（40）（これを「燃料ガス流通路」という。）内を通過する。この熱交換器（30）では、燃料ガス（42）が前記燃料ガス流通路（40）内を通過する際に、燃料ガス（42）と熱媒体（43）との間で熱交換が行われて、燃料ガス（42）が冷却される。

この熱交換器（30）は次のように製作されたものである。すなわち、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）、プレート（33）及びサイドプレート（37）から第1図に示した熱交換器組立体を仮組みする。その後、この仮組体を

ステンレス製治具（図示せず）とボルトナット（図示せず）とによって締め付けて拘束する。次いで、この組立状態で、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）、プレート（33）及びサイドプレート（37）を真空加熱炉を用いたろう付（即ち真空ろう付）によって接合一体化する。次いで、この組立体のサイドプレート（37）（37）に熱媒体入口管（38）及び熱媒体出口管（39）をそれぞれ溶接により接合する。こうして上記熱交換器（30）が製作される。

なお、上記熱交換器（30）では、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）、プレート（33）等が該熱交換器（30）の構成部材に対応している。

上記熱交換器（30）に対してこの発明に係るフッ化処理法を適用した。その適用例を以下に示す。

[実施例 1]

上記熱交換器（30）を製作するために、次のアウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）を準備した。

アウターフィン（31）及びインナーフィン（32）は、アルミニウム合金（材質JIS A 3203）のベア材（厚さ0.1mm）から形成されている。このベア材が前記アウターフィン（31）及びインナーフィン（32）それぞれの基材である。

プレート（33）は、アルミニウム合金（材質JIS A 3003）の心材の両面にアルミニウム合金（材質JIS A 4004）の皮材がクラッドされたクラッド材（厚さ0.4mm、皮材クラッド率15%）から形成されている。このクラッド材が前記プレート（33）の基材である。

次いで、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）を構成部材として用い、これら構成部材から熱交換器組立体を仮組したのち、この組立状態で前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）を接合一体化することにより、所望する熱交換器組立体を製作した。前記接合は、真空加熱炉を用いたろう付（ろう付温度：約600°C）によって行った。

次いで、この組立体を雰囲気加熱炉内に配置するとともに、該炉内にフッ化処理用ガスとしてフッ素 (F₂) ガスを含んだガス (ベースガス: 窒素 (N₂) ガス) を導入し、該炉内をフッ素 (F₂) ガスを含んだガスに置換した。このフッ化処理用ガスにおけるフッ素ガス濃度は 20 質量% に設定されている。次いで、この
5 フッ化処理用ガス雰囲気中において、保持温度が 260 °C で保持時間が 24 時間の加熱処理条件で前記組立体を加熱した (加熱工程)。これにより、前記組立体におけるアウターフィン (31) の両面及びインナーフィン (32) の両面及びプレート (33) の両面をフッ化処理して、これらの基材の表面にフッ化物層を形成した。このフッ化物層は、基材の構成元素とフッ素との化合物から実質的になり、
10 具体的に示すと、フッ化アルミニウム等のアルミニウム合金フッ化物から実質的になる。

以上により得られた熱交換器において、アウターフィン (31) 及びインナーフィン (32) のフッ化物層の厚さは 0.3 μm であり、プレート (33) のフッ化物層の厚さは 0.1 μm であった。なお、フッ化物層の厚さは、XPS によるフッ素元素の深さプロファイル測定により求めた。
15

第 3 図は、この実施例 1 で得られた熱交換器 (33) の構成部材 (即ち、アウターフィン、インナーフィン、プレート) の拡大断面図である。同図において、(1) は構成部材の基材、(10) はフッ化物層である。

[実施例 2]

20 上記実施例 1 と同様のアウターフィン (31)、インナーフィン (32) 及びプレート (33) を準備した。

次いで、前記アウターフィン (31)、インナーフィン (32) 及びプレート (33) を構成部材として用い、上記実施例 1 と同様の方法によって、前記アウターフィン (31)、インナーフィン (32) 及びプレート (33) がろう付により接合一体
25 化された熱交換器組立体を製作した。

次いで、この組立体を 15% 硫酸電解浴中に浸漬して該組立体におけるアウタ

ーフィン (31) の両面、インナーフィン (32) の両面及びプレート (33) の両面を陽極酸化処理し、これらの基材の表面に中間層としての硫酸陽極酸化層（厚さ 5 μm ）を形成した。

次いで、この組立体をフッ化処理用ガス雰囲気中で加熱することにより、該組立体におけるアウターフィン (31) の両面、インナーフィン (32) の両面及びプレート (33) の両面をフッ化処理して、これらの基材の硫酸陽極酸化層の表面にフッ化物層を形成した。この場合において、フッ化処理条件は上記実施例 1 と同じである。このフッ化物層は、硫酸陽極酸化層の構成元素とフッ素との化合物から実質的になり、具体的に示すと、アルミニウム合金フッ化物から実質的になる。

10。

以上により得られた熱交換器において、アウターフィン (31) 及びインナーフィン (32) のフッ化物層の厚さは 0.3 μm であり、プレート (33) のフッ化物層の厚さは 0.1 μm であった。

第 4 図は、この実施例 2 で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。

15 同図において、(1) は構成部材の基材、(3) は中間層 (2) としての陽極酸化層、(10) はフッ化物層である

[実施例 3]

上記実施例 1 と同様のアウターフィン (31)、インナーフィン (32) 及びプレート (33) を準備した。

20 次いで、前記アウターフィン (31)、インナーフィン (32) 及びプレート (33) を構成部材として用い、上記実施例 1 と同様の方法によって、前記アウターフィン (31)、インナーフィン (32) 及びプレート (33) がろう付により接合一体化された熱交換器組立体を製作した。

次いで、この組立体におけるアウターフィン (31) の両面、インナーフィン (32) の両面及びプレート (33) の両面を公知の無電解メッキ法で処理し、これらの基材の表面に、中間層としての無電解ニッケルメッキ層（厚さ 5 μm ）を形

成した。ここで採用した無電解メッキ法の具体的手順を示すと、次のとおりである。すなわち、前記組立体に対してアルカリ系の脱脂液で脱脂処理を施したのち、前処理としてジンケート処理（主成分：NaOH、ZnO）にて基材の表面に亜鉛層を形成した。次いで、市販の薬剤を用い、次亜リン酸ナトリウム及び硫酸ニッケルを主成分とする90℃に昇温したメッキ浴中に組立体を浸漬し、所定時間反応させることにより、基材の表面に無電解ニッケルメッキ層を形成した。

次いで、この組立体をフッ化処理用ガス雰囲気中で加熱することにより、該組立体におけるアウターフィン（31）の両面、インナーフィン（32）の両面及びプレート（33）の両面をフッ化処理して、これらの基材の無電解ニッケルメッキ層の表面にフッ化物層を形成した。この場合において、フッ化処理条件は上記実施例1と同じである。このフッ化物層は、無電解ニッケルメッキ層の構成元素とフッ素との化合物から実質的になり、具体的に示すと、フッ化ニッケル等のニッケルフッ化物から実質的になる。

以上により得られた熱交換器において、アウターフィン（31）及びインナーフィン（32）のフッ化物層の厚さは4μmであり、同じくプレート（33）のフッ化物層の厚さも4μmであった。

第5図は、この実施例3で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。同図において、（1）は構成部材の基材、（4）は中間層（2）としての無電解ニッケルメッキ層、（10）はフッ化物層である。

20 [実施例4]

上記実施例1と同様のアウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）を準備した。

次いで、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）を構成部材として用い、上記実施例1と同様の方法によって、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）がろう付により接合一体化された熱交換器組立体を製作した。

次いで、この組立体を15%硫酸電解浴中に浸漬して該組立体におけるアウターフィン(31)の両面、インナーフィン(32)の両面及びプレート(33)の両面を陽極酸化処理し、これらの基材の表面に中間層としての硫酸陽極酸化層(厚さ5μm)を形成した。

5 次いで、この組立体におけるアウターフィン(31)の両面、インナーフィン(32)の両面及びプレート(33)の両面を公知の無電解メッキ法で処理し、これらの基材の陽極酸化層の表面に、中間層としての無電解ニッケルメッキ層(厚さ5μm)を形成した。ここで採用した無電解メッキ法の具体的手順は、上記実施例3と同じである。

10 次いで、この組立体をフッ化処理用ガス雰囲気中で加熱することにより、該組立体におけるアウターフィン(31)の両面、インナーフィン(32)の両面及びプレート(33)の両面をフッ化処理して、これらの基材の無電解ニッケルメッキ層の表面にフッ化物層を形成した。この場合において、フッ化処理条件は上記実施例1と同じである。このフッ化物層は、無電解ニッケルメッキ層の構成元素とフッ素との化合物から実質的になり、具体的に示すと、フッ化ニッケル等のニッケルフッ化物から実質的になる。

以上により得られた熱交換器において、アウターフィン(31)及びインナーフィン(32)のフッ化物層の厚さは4μmであり、同じくプレート(33)のフッ化物層の厚さも4μmであった。

20 第6図は、この実施例4で得られた熱交換器の構成部材の拡大断面図である。同図において、(1)は構成部材の基材、(3)は陽極酸化層、(4)は無電解ニッケルメッキ層、(10)はフッ化物層である。この第4実施例では、中間層(2)は、陽極酸化層(3)と無電解ニッケルメッキ層(4)とから形成されている。

25 <<耐食性試験>>

上記実施例1～4の熱交換器について、その耐食性を評価するため、次の板状

の試験片（寸法 50 × 100 mm）を準備した。

＜試験片 1 A 及び 1 B＞

試験片 1 A は、前記アウターフィン及びインナーフィンと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 1 と同一処理を施したものである。

5 試験片 1 B は、前記プレートと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 1 と同一処理を施したものである。

＜試験片 2 A 及び 2 B＞

試験片 2 A は、前記アウターフィン及びインナーフィンと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 2 と同一処理を施したものである。

10 試験片 2 B は、前記プレートと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 2 と同一処理を施したものである。

＜試験片 3 A 及び 3 B＞

試験片 3 A は、前記アウターフィン及びインナーフィンと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 3 と同一処理を施したものである。

15 試験片 3 B は、前記プレートと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 3 と同一処理を施したものである。

＜試験片 4 A 及び 4 B＞

試験片 4 A は、前記アウターフィン及びインナーフィンと同一材質の基材に、上記実施例 4 と同一処理を施したものである。

20 試験片 4 B は、前記プレートと同一材質及び同一厚さの基材に、上記実施例 4 と同一処理を施したものである。

＜試験片 5 A 及び 5 B＞

試験片 5 A は、前記アウターフィン及びインナーフィンと同一材質及び同一厚さの基材の表面に硫酸陽極酸化層だけを形成したものである。

25 試験片 5 B は、前記プレートと同一材質及び同一厚さの基材の表面に硫酸陽極酸化層だけを形成したものである。

<試験片 6 >

試験片 6 は、ステンレス鋼（材質 S U S 3 0 4）の基材に、何ら層を形成しなかったものである。

上記試験片 1 A～6 について、次の耐食性試験を行った。

5 上記試験片 1 A～6 を、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸及び酢酸を含んだ P H = 1.3 の腐食水溶液（常温）中に 1 分間浸漬する工程と、これら試験片を前記水溶液から取り出して 2 0 0 ℃ の高温炉中に 2 0 分間保持する工程と、これら試験片を略常温に冷却したのち再び前記水溶液中に浸漬する工程とを 1 5 0 サイクル繰り返した。その後、各試験片の板厚減少量と腐食に伴う重量減少量とを調べた。

1 0 以上の耐食性試験の結果を表 1 に示す。

[表1]

基材の材質	中間層	フッ化処理層の有無	耐食性試験(150サイクル)		総合評価
			板厚減少量(μm)	耐食性試験(150サイクル)	
試験片1 A	A 3 2 0 3	なし	あり	0. 4	◎
試験片1 B	クラッド材	なし	あり	1. 2	◎
試験片2 A	A 3 2 0 3	硫酸陽極酸化層	あり	3. 2	○
試験片2 B	クラッド材	硫酸陽極酸化層	あり	4. 1	○
試験片3 A	A 3 2 0 3	無電解ニッケルメッキ層	あり	1. 3	◎
試験片3 B	クラッド材	無電解ニッケルメッキ層	あり	1. 1	◎
試験片4 A	A 3 2 0 3	硫酸陽極酸化層及び無電解ニッケルメッキ層	あり	1. 3	◎
試験片4 B	クラッド材	硫酸陽極酸化層及び無電解ニッケルメッキ層	あり	1. 1	◎
試験片5 A	A 3 2 0 3	硫酸陽極酸化層	なし	9. 1	×
試験片5 B	クラッド材	硫酸陽極酸化層	なし	8. 9	×
試験片6	ステンレス鋼	なし	なし	0. 8	◎

なお、表1中の耐食性試験の総合評価の欄において、◎は腐食が殆どなし、○は腐食が少し、×は腐食が多いことを示している。

表1の耐食性試験の結果から、試験片1 A～4 Bは、優れた耐食性を有するものであることを確認し得た。したがって、実施例1～4の熱交換器は、優れた耐食性を有するものであることを確認し得た。特に、試験片1 A、1 B、3 A、3 B、4 A、4 Bは、極めて優れた耐食性を有するものであることを確認し得た。

したがって、実施例1、3及び4の熱交換器は、極めて優れた耐食性を有するものであることを確認し得た。

したがって、この発明に係る熱交換器は、これまで長期の使用が困難であった燃料電池の燃料ガス環境下において、長期に亘って使用可能である。さらには、

5 水環境下や水蒸気環境下においても、長期に亘って使用可能である。また、水を熱媒体として用いた場合であっても、長期に亘って使用可能である。

[実施例5]

上記実施例1と同様のアウターフィン(31)、インナーフィン(32)及びプレート(33)を準備した。

10 次いで、前記アウターフィン(31)、インナーフィン(32)及びプレート(33)を構成部材として用い、上記実施例1と同様の方法によって、前記アウターフィン(31)、インナーフィン(32)及びプレート(33)がろう付により接合一体化された熱交換器組立体を製作した。

次いで、この組立体におけるアウターフィン(31)の両面とプレート(33)の15 アウターフィン側の面とに、イオン化されたフッ素を打ち込んだ(フッ素打込み工程)。これにより、これらの基材の表面にフッ化物層を形成した。前記イオン注入法によるフッ化処理手順を具体的に示すと、次のとおりである。すなわち、フッ素(F₂)ガス中で基材をマイナスにし、1MeVのエネルギーでグロー放電することによって、イオン化されたフッ素を基材の表面に打ち込み、これにより20 基材の表面をフッ化処理した。

以上により得られた熱交換器において、アウターフィン(31)のフッ化物層の厚さは0.3μmであり、プレート(33)のフッ化物層の厚さは0.1μmであった。

[実施例6]

25 上記実施例1と同様のアウターフィン(31)、インナーフィン(32)及びプレート(33)を準備した。

次いで、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）を構成部材として用い、上記実施例1と同様の方法によって、前記アウターフィン（31）、インナーフィン（32）及びプレート（33）がろう付により接合一体化された熱交換器組立体を製作した。

5 次いで、この組立体におけるアウターフィン（31）の両面、インナーフィン（32）の両面及びプレート（33）の両面を公知の無電解メッキ法で処理し、これらの基材の表面に、中間層としての無電解ニッケルーリン合金メッキ層（厚さ10 μ m）を形成した。

次いで、この組立体をフッ化処理用ガス雰囲気中で加熱することにより、該組立体におけるアウターフィン（31）の両面、インナーフィン（32）の両面及びプレート（33）の両面をフッ化処理して、これらの基材の無電解ニッケルーリン合金メッキ層の表面にフッ化物層を形成した。この場合において、フッ化処理条件は上記実施例1と同じである。このフッ化物層は、無電解ニッケルーリン合金メッキ層の構成元素とフッ素との化合物から実質的になり、具体的に示すと、ニッケルーリン合金フッ化物から実質的になる。

以上により得られた熱交換器において、アウターフィン（31）及びインナーフィン（32）におけるフッ化物層の厚さは0.3 μ mであり、プレート（33）におけるフッ化物層の厚さは0.1 μ mであった。

次いで、この熱交換器における、燃料電池の燃料ガス（即ち、水素（H₂）ガス）と接触する部位である、アウターフィン（31）の両面とプレート（33）のアウターフィン側の表面とに、CO選択酸化反応触媒を塗布し焼き付けることにより、前記触媒を含有した層（厚さ100 μ m）を形成した。前記触媒は、燃料電池の燃料ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）と、酸素（O₂）との反応を促進させるためのものである。

25 第7図は、この実施例6で得られた熱交換器の構成部材（アウターフィン、プレート）の拡大断面図である。同図において、（1）は構成部材の基材、（4）

) は中間層 (2) としての無電解ニッケルーリン合金メッキ層、 (10) はフッ化物層、 (15) は触媒含有層である。

次いで、この実施例 6 の熱交換器の耐食性を評価するため、上記のく耐食性試験>>と同じ条件で耐食試験を行った。その結果、この熱交換器は、極めて優れた

5 耐食性を有するものであることを確認し得た。

さらに、この実施例 6 の熱交換器において、触媒含有層 (15) はフッ化物層 (10) の表面に強固に密着して形成されていた。したがって、この熱交換器は、燃 料電池の燃料ガス環境下において、長期に亘って使用可能であることが分かった
。

10 以上でこの発明の幾つかの実施形態について説明したが、この発明は上記実施 形態に示すものに限定されるものではなく、様々に設定変更可能である。

例えば、インナーフィン (32) はプレート (33) と一体に形成されていても良 い。

また、熱交換器の構成部材 (アウターフィン、インナーフィン、プレート等) 15 をフッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱し (加熱工程) 、これにより前記構 成部材の表層部にフッ化物層を形成し、次いで、この構成部材を所望する熱交換 器の所定部位に取り付けることにより、熱交換器を製造しても良い。

また、熱交換器の構成部材 (アウターフィン、インナーフィン、プレート等) の表面にイオン化されたフッ素を打ち込み (フッ素打込み工程) 、これにより前 20 記構成部材の表層部にフッ化物層を形成し、次いで、この構成部材を所望する熱 交換器の所定部位に取り付けることにより、熱交換器を製造しても良い。

上述の次第で、この発明を簡潔にまとめると次のとおりである。

この発明に係る熱交換器は、表層部にフッ化物層が形成された熱交換器構成部 材を含んでいるから、従来の熱交換器よりも優れた耐食性を有し、水を熱媒体と 25 して用いる熱交換器として、特に高温水やロングライフクーラントを含有した水 を熱媒体とする熱交換器として好適である。また、水環境下、水蒸気環境下又は

燃料電池の燃料ガス環境下で使用される熱交換器としても好適に用いることができる。

この発明に係る熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法によれば、熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を容易に形成することができる
5 る。

更に、フッ素ガス濃度又はフッ化物ガス濃度が所定範囲内に設定されている場合には、熱交換器若しくはその構成部材の表層部に優れた耐食性を有するフッ化物層を確実に形成することができる。

この発明に係る熱交換器の製造方法によれば、優れた耐食性を有する熱交換器
10 を得ることができる。得られた熱交換器は、水を熱媒体として用いる熱交換器として、特に高温水やロングライフクーラントを含有した水を熱媒体として用いる熱交換器として好適である。また、水環境下、水蒸気環境下又は燃料ガス環境下で使用される熱交換器としても好適に用いることができる。

15 産業上の利用可能性

この発明に係る熱交換器は、例えば、蒸発器、凝縮器、ラジエータ、オイルクーラとして用いられ、特に燃料電池用のものとして好適に用いられる。

この発明に係る熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法は、例えば、蒸発器、凝縮器、ラジエータ、オイルクーラに用いられる熱交換器若しくはその構成部材に対して適用され、特に燃料電池用の熱交換器若しくはその構成部材に
20 対して好適に適用される。

この発明に係る熱交換器の製造方法は、例えば、蒸発器、凝縮器、ラジエータ、オイルクーラとして用いられる熱交換器に適用され、特に燃料電池用の熱交換器に好適に適用される。

25 ここに用いられた用語及び説明は、この発明に係る実施形態の幾つかを説明するため用いられたものであって、この発明はこれらに限定されるものではない

。この発明はクレームされた範囲内であれば、その精神を逸脱するものでない限りいかなる設定的変更をも許容するものである。

請 求 の 範 囲

1. 表層部にフッ化物層が形成された熱交換器構成部材を含んでいる熱交換器。

5 2. 前記フッ化物層は、厚さが $2\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である請求の範囲第1項記載の熱交換器。

3. フィンープレート型のものであり、

前記構成部材は、フィン及びプレートのうち少なくとも一方である請求の範囲

10 第1項記載の熱交換器。

4. 水を熱媒体として用いるものである請求の範囲第1項記載の熱交換器。

5. 水環境下、水蒸気環境下又は燃料電池の燃料ガス環境下で使用されるもので

15 ある請求の範囲第1項記載の熱交換器。

6. 前記フッ化物層の表面に、触媒を含有した層が形成されている請求の範囲第

1項記載の熱交換器。

20 7. 燃料電池用のものである請求の範囲第1項記載の熱交換器。

8. 燃料電池の燃料ガス環境下で使用される、燃料電池用のフィンープレート型のものであり、

前記フッ化物層の表面に、前記燃料ガス中に含まれる一酸化炭素と、酸素との

25 反応を促進させるための触媒を含有した層が形成されている請求の範囲第1項記載の熱交換器。

9. 前記構成部材の基材は、アルミニウム又はその合金から実質的になる請求の範囲第1項記載の熱交換器。

5 10. 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面に形成されている請求の範囲第1項記載の熱交換器。

11. 前記フッ化物層は、前記基材の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる請求の範囲第10項記載の熱交換器。

10

12. 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面に形成された中間層の表面に形成されている請求の範囲第1項記載の熱交換器。

13. 前記フッ化物層は、前記中間層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる請求の範囲第12項記載の熱交換器。

14. 前記中間層は、前記基材の表面を強制酸化することにより生じた酸化物から実質的になる層を含んでいる請求の範囲第12又は13項記載の熱交換器。

20 15. 前記中間層は、前記基材の表面を陽極酸化することにより形成された陽極酸化層を含んでいる請求の範囲第12又は13項記載の熱交換器。

16. 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面を陽極酸化することにより形成された陽極酸化層の表面に形成されており、且つ前記陽極酸化層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる請求の範囲第1項記載の熱交換器。

25

17. 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面に形成されニッケルを含有したメッキ層の表面に形成されており、且つ前記メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる請求の範囲第1項記載の熱交換器
5。

18. 前記メッキ層は、無電解ニッケルメッキから実質的になる請求の範囲第1
7項記載の熱交換器。

10 19. 前記メッキ層は、無電解ニッケルーリン合金メッキから実質的になる請求の範囲第17項記載の熱交換器。

20. 前記フッ化物層は、前記構成部材の基材の表面を陽極酸化することにより形成された陽極酸化層と、該陽極酸化層の表面に形成されニッケルを含有したメッキ層とを含んだ中間層における前記メッキ層の表面に形成されており、且つ前記メッキ層の表面をフッ化処理することにより生じたフッ化物から実質的になる請求の範囲第1項記載の熱交換器。
15

21. 前記メッキ層は、無電解ニッケルメッキから実質的になる請求の範囲第2
20項記載の熱交換器。

22. 前記メッキ層は、無電解ニッケルーリン合金メッキから実質的になる請求の範囲第20項記載の熱交換器。

25 23. 热交換器若しくはその構成部材をフッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱することにより、前記熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を

形成する、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

24. 前記フッ化処理用ガスは、フッ素ガス、三フッ化塩素ガス及びフッ化窒素ガスからなる群より選択される少なくとも1種のガスであり、

5 前記雰囲気は、ベースガスとして不活性ガスが用いられるとともに、フッ素ガス濃度又はフッ化物ガス濃度が5～80質量%の範囲内に設定されている請求の範囲第23項記載の熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

25. 前記フッ素ガス濃度又はフッ化物ガス濃度が10～60質量%の範囲内に
10 設定されている請求の範囲第24項記載の熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

26. 保持温度が100°C以上で保持時間が5時間以上の加熱処理条件で、加熱する請求の範囲第23項記載の熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法
15 。

27. 熱交換器若しくはその構成部材の表面の少なくとも一部に、イオン化されたフッ素を打ち込むことにより、前記熱交換器若しくはその構成部材の表層部にフッ化物層を形成する、熱交換器若しくはその構成部材のフッ化処理方法。

20

28. 熱交換器構成部材をフッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱する、加熱工程と、

前記加熱工程を経た構成部材を所望する熱交換器の所定部位に取り付ける、取付け工程と、

25 を備えた熱交換器の製造方法。

29. 前記加熱工程を経た構成部材の表面に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた請求の範囲第28項記載の熱交換器の製造方法。

30. 前記構成部材の表面の少なくとも一部に、イオン化されたフッ素を打ち込む、フッ素打込み工程と、

前記フッ素打込み工程を経た構成部材を所望する熱交換器の所定部位に取り付ける、取付け工程と、

を備えた熱交換器の製造方法。

10 31. 前記フッ素打込み工程を経た構成部材の表面における、前記フッ素が打ち込まれた部位に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた請求の範囲第30項記載の熱交換器の製造方法。

32. 複数個の熱交換器構成部材から組み立てられるとともに前記複数個の構成部材が組立状態でろう付により接合一体化された熱交換器組立体を、フッ化処理用ガスを含んだ雰囲気中で加熱する、加熱工程を備えた熱交換器の製造方法。

33. 前記加熱工程を経た組立体の表面に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた請求の範囲第32項記載の熱交換器の製造方法。

20

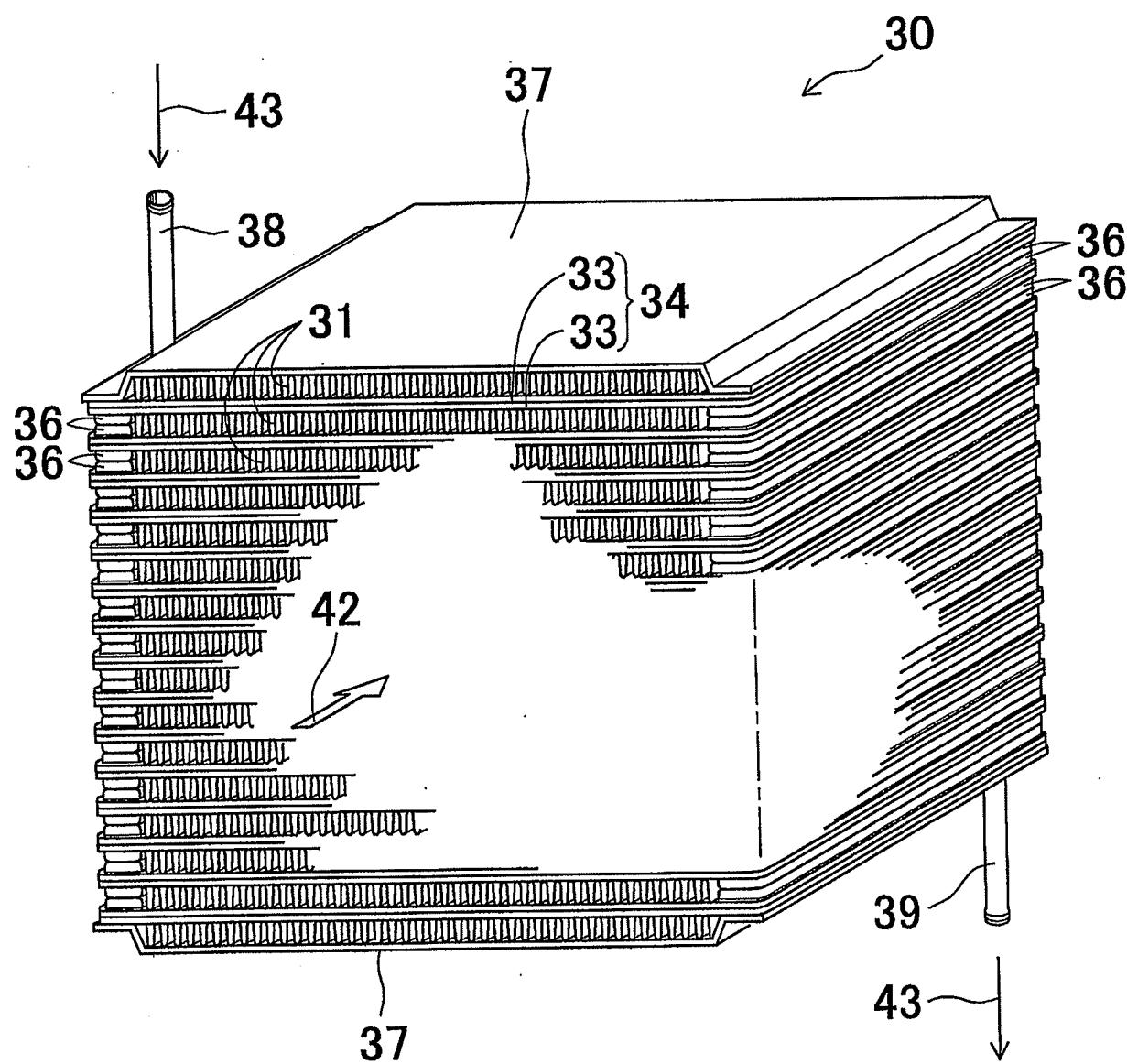
34. 複数個の熱交換器構成部材から組み立てられるとともに前記複数個の構成部材が組立状態でろう付により接合一体化された熱交換器組立体の表面の少なくとも一部に、イオン化されたフッ素を打ち込む、フッ素打込み工程を備えた熱交換器の製法方法。

25

35. 前記フッ素打込み工程を経た組立体の表面における、前記フッ素が打ち込

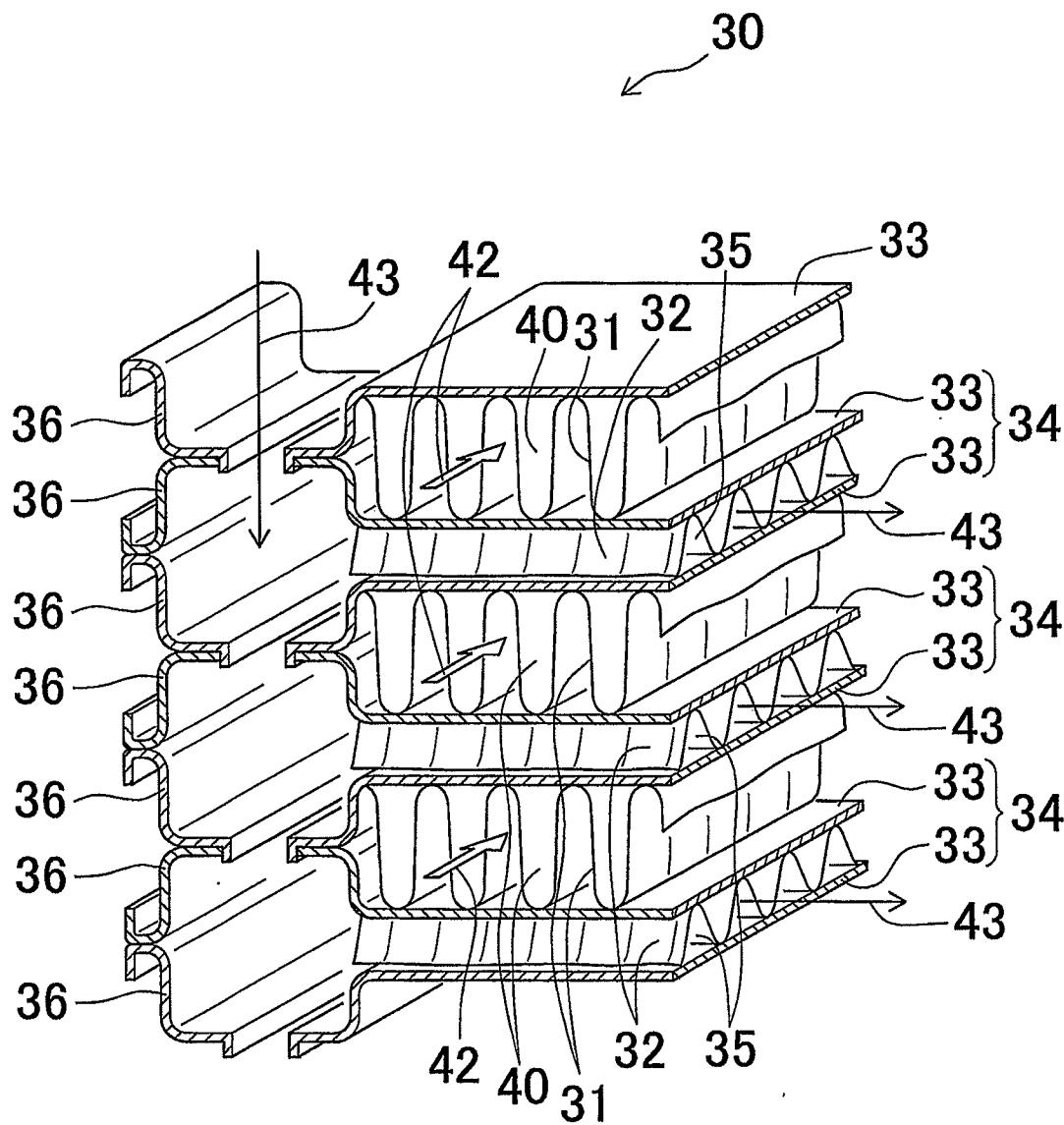
まれた部位に、触媒を含有した層を形成する、触媒含有層の形成工程を備えた請求の範囲第3 4 項記載の熱交換器の製造方法。

1/4



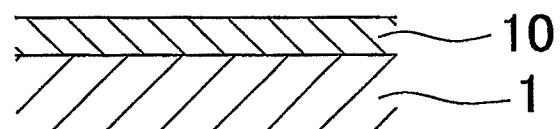
第 1 図

2/4

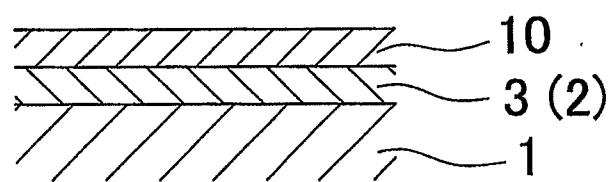


第 2 図

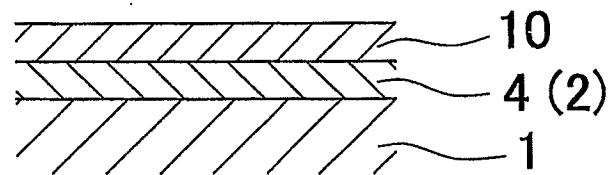
3/4



第 3 図

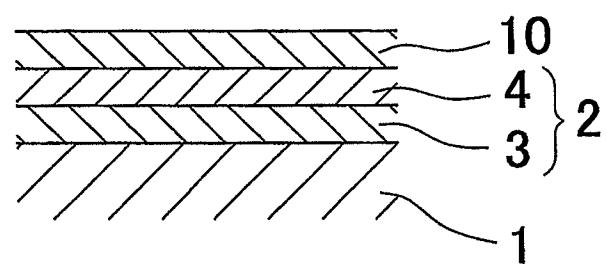


第 4 図

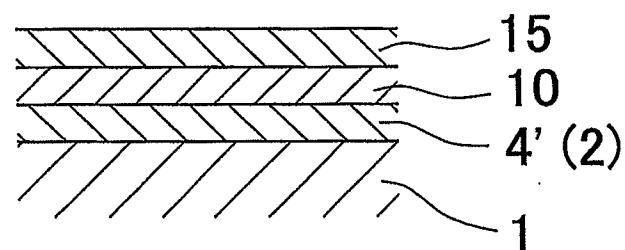


第 5 図

4/4



第 6 図



第 7 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F28F19/04, H01M8/04, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F28F19/04, H01M8/04, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-280892 A (Kobe Steel, Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Full text (Family: none)	1-5, 9, 10
Y		6-8, 11-35
X	JP 7-230818 A (Toyota Motor Corp.), 29 August, 1995 (29.08.95), Full text (Family: none)	1, 4, 5, 7
Y		6-8, 11-35
X	JP 2001-23671 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Full text (Family: none)	6-8, 31, 33
Y		

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 February, 2003 (05.02.03)Date of mailing of the international search report
18 February, 2003 (18.02.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11051

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 902101 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 17 March, 1999 (17.03.99), Full text & JP 11-92912 A Full text & US 6280597 B1	11-35
Y	EP 460700 A1 (Applied Materials, Inc.), 11 December, 1991 (11.12.91), Full text & JP 4-263093 A Full text & US 5192610 A1	11-16, 23-25, 28, 29, 32, 33
Y	EP 192143 A1 (Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 August, 1986 (27.08.86), Full text & JP 62-149882 A Full text & JP 61-159993 A & JP 62-7417 A & JP 62-36816 A & US 4844719 A & DE 3650465 C	27, 30, 31, 34, 35
X	JP 2000-111193 A (Kabushiki Kaisha Suiso Energy Kenkyusho), 18 April, 2000 (18.04.00), Full text (Family: none)	1, 5, 7
X	JP 4-236098 A (Furukawa Aluminum Co., Ltd.), 25 August, 1992 (25.08.92), Full text (Family: none)	1-3, 9, 10
X	JP 10-308231 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 17 November, 1998 (17.11.98), Full text (Family: none)	1, 7
X	JP 4-99895 A (Showa Aluminum Corp.), 31 March, 1992 (31.03.92), Full text (Family: none)	1-5, 9, 10
A	JP 59-49498 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 March, 1984 (22.03.84), Full text (Family: none)	1-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 F28F 19/04, H01M 8/04, H01M 8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 F28F 19/04, H01M 8/04, H01M 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-280892 A (株式会社神戸製鋼所) 2001. 10. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10
Y		6-8, 11-35
X	JP 7-230818 A (トヨタ自動車株式会社) 1995. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7
Y		6-8, 11-35
Y	JP 2001-23671 (石川島播磨重工業株式会社) 2001. 01. 26, 全文 (ファミリーなし)	6-8, 31, 33

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 02. 03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内山 隆史



3M 9626

電話番号 03-3581-1101 内線 3376

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	EP 902101 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 1999. 03. 17, 全文 & JP 11-92912 A, 全文 & US 6280597 B1	11-35
Y	EP 460700 A1 (APPLIED MATERIALS, INC.) 1991. 12. 11, 全文 & JP 4-263093 A, 全文 & US 5192610 A1	11-16, 23-25, 28, 29, 32, 33
Y	EP 192143 A1 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) A) 1986. 08. 27, 全文 & JP 62-149882 A, 全文 & JP 61-159993 A & JP 62-7417 A & JP 62-36816 A & US 4844719 A & DE 3650465 C	27, 30, 31, 34, 35
X	JP 2000-111193 A (株式会社水素エネルギー研究所) 2000. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 7
X	JP 4-236098 A (古河アルミニウム工業株式会社) 1992. 08. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 9, 10
X	JP 10-308231 A (富士電機株式会社) 1998. 11. 17, 全文 (ファミリーなし)	1, 7
X	JP 4-99895 A (昭和アルミニウム株式会社) 1992. 03. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 9, 10
A	JP 59-49498 A (三菱電機株式会社) 1984. 03. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-35